

**CURABLE RESIN AND ITS COMPOSITION**

**Patent number:** JP2003055432  
**Publication date:** 2003-02-26  
**Inventor:** TSUBOTA KENICHI; MIYATA AKIHIRO; ISHIKAWA KAZUNORI; TSUNASHIMA MITSUO  
**Applicant:** YOKOHAMA RUBBER CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08G18/62; C08G18/77; C08L71/00; C08L75/04;  
C09K3/10; C08G18/00; C08L71/00; C08L75/00;  
C09K3/10; (IPC1-7): C08G18/77; C08G18/62;  
C08L71/00; C08L75/04; C09K3/10  
- **european:**  
**Application number:** JP20010245231 20010813  
**Priority number(s):** JP20010245231 20010813

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2003055432**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a curable resin and its composition which are used for an adhesive, a sealing material and the like, having good weatherability and excellent workability, and giving a cured material having well-balanced excellent physical properties. **SOLUTION:** The curable resin is obtained by blocking the hydroxyl groups of a (meth)acrylic resin polymerized at a specified temperature, having a number-average molecular weight of 2,000 to 20,000 and containing two or more hydroxyl groups on average in the molecule with the isocyanato groups of a silane compound containing hydrolyzable silyl groups, and it has 1.5 to 4.0 hydrolyzable silyl groups on average in the molecule. The curable resin composition contains the curable resin and a curable polyether resin having terminal hydrolyzable silyl groups.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)      (12) 公開特許公報 (A)      (11)特許出願公開番号  
 特開2003-55432  
 (P2003-55432A)  
 (43)公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 G 18/77		C 0 8 G 18/77	Z 4 H 0 1 7
18/62		18/62	4 J 0 0 2
C 0 8 L 71/00		C 0 8 L 71/00	Z 4 J 0 3 4
75/04		75/04	
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願2001-245231(P2001-245231)	(71)出願人 000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22)出願日	平成13年8月13日 (2001.8.13)	(72)発明者 坪田 謙一 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72)発明者 宮田 明弘 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(74)代理人 100080159 弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂およびその組成物

(57)【要約】

【課題】 良好な耐候性、優れた作業性、および、優れた硬化物の物性をバランスよく有する接着剤、シーリング材等に使用される硬化性樹脂およびその組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 特定温度で重合された数平均分子量が2,000~20,000の、1分子中に平均して2つ以上の水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂の水酸基を、加水分解性シリル基含有シラン化合物のイソシアネート基で封鎖し、1分子中に平均して1.5~4.0個の加水分解性シリル基を有する硬化性樹脂、および、該硬化性樹脂と末端に加水分解性シリル基を有する硬化性ポリエーテル樹脂とを含む硬化性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】150～350℃の重合温度で重合された、数平均分子量が2,000～20,000の、1分子中に平均して2つ以上の水酸基を有するアクリル樹脂および/またはメタクリル樹脂の水酸基を、加水分解性シリル基含有シラン化合物のイソシアネート基で封鎖し、1分子中に平均して1.5～4.0個の加水分解性シリル基を有する硬化性樹脂。

【請求項2】前記の硬化性樹脂と、末端に加水分解性シリル基を有する硬化性ポリエーテル樹脂とを含む硬化性樹脂組成物。

【請求項3】請求項1に記載の硬化性樹脂を、該硬化性樹脂と前記硬化性ポリエーテル樹脂の総質量に対して、10～50質量%含有することを特徴とする請求項2に記載の硬化性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐候性、作業性および硬化物の物性に優れる、シーリング材、接着剤等に使用される硬化性樹脂およびその組成物に関する。より詳しくは、特定の製造法による分子量分布の狭いアクリル樹脂またはメタクリル樹脂をその成分として用いる、優れた耐候性、作業性および硬化物の物性をバランスよく有するシーリング材、接着剤等に使用される硬化性樹脂およびその組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】塗料や接着剤等に使用される樹脂組成物（ポリエーテル樹脂、エポキシ樹脂等）の耐候性を向上させるため、アクリル樹脂を配合する方法が知られている（例えば、特開平8-48748号公報、特開2000-86999号公報等）。

【0003】この方法は、オキシアルキレン重合体（ポリエーテル樹脂）においても、例外ではない。例えば、反応性シリコン官能基を有するオキシアルキレン重合体と反応性シリコン官能基を有してもよい（メタ）アクリル酸エステル系重合体をブレンドする技術が、特開昭59-122541号公報、特開昭60-31556号および特開昭63-112642号公報に記載されている。これらの方法のなかでは、特開昭63-112642号公報に示されている長鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステル含有共重合体をブレンドする技術が各種実用特性の点から優れている。しかし、アクリル酸エステル系重合体は一般にオキシアルキレン重合体（ポリエーテル樹脂）と比較すると凝集力が大きく、粘度が高くなる傾向にあり、実用化する上で大きな問題点である。

【0004】この問題点を解決するため、特開平6-172631号公報には、分子量分布の狭いオキシプロピレン重合体を使用すると、低粘度となり、また硬化時の硬化特性が改善される硬化性樹脂組成物について記載されている。

【0005】一方、一般的に屋外暴露される接着剤またはシーリング材等は、耐候性、作業性および硬化物の物性（引張応力等）の3性質をバランスよく有することが要求される。特に作業性では、接着剤またはシーリング材として現場で用いる際にペースト状のものを塗布する使い勝手がよいことが要求される。また、硬化物の物性では、機械的強度に加えてゴム弾性のような弾性が要求されるので、その尺度として50%引張応力と最大荷重時の伸び率が要求される。さらに、組成物としたときに各成分の硬化特性のバランスが悪いと相互に3次元架橋しなくなり、耐候性のよい成分を入れても耐候性が向上しないことがある。しかし、これらの3性質をバランスよく有することは困難で、前記の組成物は、この条件を満たすものではない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、紫外線や熱による表面クラックの発生を遅らせる良好な耐候性、組成物の粘度が低く優れた作業性、および、優れた硬化物の物性をバランスよく有する接着剤、シーリング材等に使用される硬化性樹脂およびその組成物を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】発明者らは長年、接着剤およびシーリング材について研究してきた結果、150～350℃の重合温度で重合した特定の製造法によるアクリル樹脂および/またはメタクリル樹脂（以下「アクリル樹脂等」と略記する）をシラン変性すると、ポリエーテル樹脂と硬化性が同等となり、硬化物の耐候性が向上するとともに、組成物の粘度が低く作業性に優れ、かつ、硬化物の物性にも優れることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、1) 150～350℃の重合温度で重合された、数平均分子量が2,000～20,000の、1分子中に平均して2つ以上の水酸基を有するアクリル樹脂および/またはメタクリル樹脂の水酸基を、加水分解性シリル基含有シラン化合物のイソシアネート基で封鎖し、1分子中に平均して1.5～4.0個の加水分解性シリル基を有する硬化性樹脂を提供する。

【0009】また、本発明は、2) 前記の硬化性樹脂と、末端に加水分解性シリル基を有する硬化性ポリエーテル樹脂とを含む硬化性樹脂組成物を提供する。ここで、1) に記載の硬化性樹脂を、前記硬化性樹脂総質量（硬化性ポリエーテル樹脂および1）に記載の硬化性樹脂の総質量）に対して、10～50質量%含有することが好ましい。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の硬化性樹脂について説明する。本発明の硬化性樹脂は、150～350℃の重合温度で重合された、数平均分子量が2,000～20,

000の、1分子中に平均して2つ以上の水酸基を有するアクリル樹脂および/またはメタクリル樹脂の水酸基を、加水分解性シリル基含有シラン化合物のイソシアネート基で封鎖し、1分子中に平均して1.5~4.0個の加水分解性シリル基を有する硬化性樹脂である。

【0011】本発明に用いるアクリル樹脂等は、連鎖移動剤を用いずに、150~350℃の重合温度で重合する、特定の製造法により得られるものが好ましい。分子量分布が狭く、アクリル樹脂等の粘度が低くなり、さらに、連鎖移動剤を使用しないため耐候性に優れる。このような特定の製造方法(重合方法)として、高温高圧下、連続的に(a)溶融樹脂混合物を含有する連続混合反応域に、(i)少なくとも1種のアクリル単量体またはメタクリル単量体(以下、「アクリル単量体等」と略記する)と、(ii)重合開始剤と前記アクリル単量体等のモル比が約0.0005:1~0.06:1となる量の重合開始剤と、(iii)アクリル単量体等質量基準で約0~25%の反応溶媒とを供給し、前記溶融樹脂混合物は未反応アクリル単量体等とアクリル樹脂等製品からなるものであり、(b)(i)前記反応域内の上記供給アクリル単量体等の滞留時間を少なくとも約1分とし、そして(ii)前記反応域内の反応混合物を予め定めた量に維持するよう上記反応域通過流量を充分に維持し、(c)溶融樹脂混合物を加工が容易で、均一な、濃縮重合体製品に加速転化するのに充分な反応温度に昇温維持する工程からなる連続塊状重合法が挙げられる。

【0012】従来、アクリル樹脂等の製造には、連鎖移動剤や重合開始剤、および反応溶媒が必要であった。特に反応溶媒はモノマーと約同量添加する必要があり、反応溶媒を含め、あまりにも多量の不純物が重合体中に残留することから、耐候性には特徴がなかったが、上記の方法により製造された水酸基含有アクリル樹脂等は、連鎖移動剤を添加する必要がなく、重合開始剤や反応溶媒の使用量が少ない。そのため、副原料に起因する耐候性の低下を抑制できると共に、分子量分布が狭く、発色含有量が低い、高固形分で低分子量のアクリル樹脂等製品を高収率で得られる。

【0013】アクリル単量体等は、非官能性アクリル単量体等と官能性アクリル単量体等の少なくとも2種を用いるのが好ましい。非官能性アクリル単量体等としては、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルが挙げられ、具体的には、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘキシルが挙げられる。官能性アクリル単量体等としては、アクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸ヒドロキシアルキルが挙げられ、具体的には、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシヘキシル、およびこれらの混合物が

好ましく挙げられる。非官能性アクリル単量体等と官能性アクリル単量体等との割合は、非官能性アクリル単量体等が約70~98質量%、官能性アクリル単量体等が約2~30質量%であるのが好ましい。また、上記非官能性アクリル単量体等または官能性アクリル単量体等と併用して、ステレン等のビニル系単量体を、単量体の合計質量に対し、30質量%以下で使用することができると。

【0014】重合開始剤は、高温重合のため必ずしも必要ではないが、ベンゾイルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイドなどを少量使用してもよい。反応溶媒も特に必要ないが、エーテル系、エステル系、芳香族炭化水素系を使用することができる。なお、上記製造方法について、さらに詳しくは、特開昭60-215007号公報に開示されたとおりである。

【0015】水酸基含有アクリル樹脂等の数平均分子量は、2,000~20,000であるが、好ましくは、3,000~20,000であり、より好ましくは、5,000~20,000である。数平均分子量が2,000未満であると、モジュラスおよび伸びの点で所望の特性が得られない場合があり、20,000を超えると、粘度が高くなり作業性が低下する場合がある。

【0016】また、水酸基含有アクリル樹脂等の水酸基数は、1分子中に平均2個以上有することが必要である。1分子中に平均2個以上の水酸基を有すれば、後述するシラン化合物の加水分解性シリル基とポリエーテル樹脂等との3次元架橋密度が向上し、硬化物の物性に優れる。

【0017】本発明の硬化性樹脂は、特定の水酸基含有アクリル樹脂等に、加水分解性シリル基含有シラン化合物を反応させて得られる。本発明で用いる加水分解性シリル基含有シラン化合物は、アルコキシ基による架橋反応を形成することでシーリング材、接着剤に用いられるものであるため、加水分解性基であるアルコキシ基を含有し、またアクリル樹脂等の水酸基と結合するためイソシアネート基を含有する。つまり、本発明では加水分解性シリル基含有シラン化合物は、イソシアネート基および加水分解性シリル基含有シラン化合物である。

【0018】このようなアルコキシ基としては、特に限定されず、例えば、トリメトキシ基、ジメトキシメチル基、メトキシジメチル基、トリエトキシ基、ジエトキシエチル基、エトキシジエチル基、ジメトキシエチル基、メトキシジエチル基、ジエトキシメチル基、エトキシジメチル基等が挙げられる。このなかでも、トリメトキシ基、ジメトキシメチル基、トリエトキシ基、ジエトキシエチル基、ジメトキシエチル基、ジエトキシメチル基が好ましく、トリメトキシ基、ジメトキシメチル基がより好ましく、トリメトキシ基が特に好ましい。

【0019】本発明で用いる加水分解性シリル基含有シラン化合物としては、具体的にγ-イソシアネートプロ

ビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートエチルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。また、ポリイソシアネートに、メルカブトシランまたはアミノシランを反応させることにより得られる加水分解性シリル基含有シラン化合物を用いることもできる。ポリイソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、メタテトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMHD)が挙げられ、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、メタテトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMHD)が好ましい。これらのイソシアネートを用いると耐候性の点で優れる。メルカブトシランが、アミノシランとしては、 $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロビルトリメトキシシラン、N-ブチルアミノプロビルトリメトキシシランが挙げられる。

【0020】このなかでも、 $\gamma$ -イソシアネートプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートエチルメチルジメトキシシランが好ましく、 $\gamma$ -イソシアネートプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートエチルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0021】本発明の硬化性樹脂には、1分子中に加水分解性シリル基を、平均して1.5~4.0個、好ましくは1.5~3.0個有する。1.5以下では硬化が不充分となる場合があり、4.0個超では架橋密度が高くなり伸びが低下する場合がある。

【0022】水酸基含有アクリル樹脂と加水分解性シリル基含有シラン化合物のイソシアネート基との反応条件は、特に限定されず、通常のウレタンプレポリマーの製造条件を挙げることができる。具体的には、不活性ガス下、反応温度を50~100℃程度とし、常圧で反応させる。また、有機スズ化合物、有機ビスマス化合物等のウレタン化触媒を用いることもできる。本硬化性樹脂の用途はシーリング材、接着剤等である。

【0023】請求項2に記載の硬化性樹脂組成物は、前記の硬化性樹脂と、末端に加水分解性シリル基を有する硬化性ポリエーテル樹脂とを含む硬化性樹脂組成物である。

【0024】本発明の硬化性樹脂組成物に用いる硬化性ポリエーテル樹脂としては、末端に加水分解性のシリル基を有するものであれば、特に限定はない。例えば、主鎖が本質的にポリエーテルで、分子中に側鎖としてまたは末端に少なくとも1つのアルコキシシリル基を有する樹脂が挙げられ、より具体的には、鐘淵化学のMSポリマー等が挙げられる。

【0025】本発明の硬化性樹脂組成物における、該アクリル樹脂等の含量は、特に限定されず、組成物の用途、求められる性能等により任意の量とすることができます。好ましくは、前記の硬化性樹脂総質量(硬化性ポリエーテル樹脂および該アクリル樹脂の総質量)に対して、10~50質量%である。好ましくは、20~40質量%である。アクリル樹脂等の含量は、硬化性ポリエーテル樹脂およびアクリル樹脂のシリル基の数、アルコキシ基の数等にもよるが、10質量%未満であると、耐候性の向上が不充分となる場合があり、50質量%超では、物性の調整が困難となる場合がある。アクリル樹脂等の含量を前記の範囲とした組成物では、作業性は、接着剤またはシーリング材として現場で用いる際にペースト状のものを塗布する使い勝手がよくなる。また、硬化物の物性は、50%引張応力と最大荷重時の伸び率が良好な弾性を有する。さらに、組成物としたときに各成分の硬化特性のバランスがよく相互に3次元架橋し、耐候性が向上する。

【0026】本発明の硬化性樹脂組成物は、ポリエーテル樹脂およびアクリル樹脂とともに、アルコキシシリル基を有しているので、硬化性が一致する。したがって、ポリエーテル樹脂のシリル基とアクリル樹脂等のシリル基が相互に架橋反応すると、ポリエーテル樹脂とアクリル樹脂等が重合し、ポリエーテル主鎖の一部をアクリル樹脂等が占める。そうすると、硬化物の架橋が3次元的にバランスの優れたものになり、硬化物全体として優れた耐候性を有すると考えられる。

【0027】本発明における硬化性樹脂組成物には、前記の必須成分(ポリエーテル樹脂およびアクリル樹脂等)以外に、硬化促進剤を配合することができる。硬化促進剤としては、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート等のスズ系、p-トルエンスルホン酸等の有機酸系ならびにD BU(ジアザビシクロウエンデセン)等のアミン類等が例示され、これらのなかでも、硬化速度の面よりスズ系が好ましい。これらの使用量は前記必須成分の総質量に対し、0.05~5質量%であることが好ましい。

【0028】また、本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を損わない範囲で、必要に応じて、他の樹脂、フィラー、老化防止剤、酸化防止剤、顔料(染料)、可塑剤、搖変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、溶剤、界面活性剤(レベリング剤を含む)、分散剤、脱水剤、防錆剤、接着付与剤、帯電防止剤等を添加することができ

る。また機械物性を調整するために各種の充填剤を配合することができる。

【0029】他の樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。フィラーとしては、例えば、カーボンブラック、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ、けいそう土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー等が挙げられる。老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系；脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられる。酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)等が挙げられる。顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトボン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料；アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、キナクリドンキノン顔料、ジオキサジン顔料、アントラビリミジン顔料、アンサンスロン顔料、インダンスロン顔料、フラバンスロン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、ジケトビロロビロール顔料、キノナフタロン顔料、アントラキノン顔料、チオインジゴ顔料、ベンズイミダゾロン顔料、イソインドリン顔料、カーボンブラック等の有機顔料等が挙げられる。

【0030】可塑剤としては、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アジピン酸、セバチン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クエン酸等の誘導体をはじめ、ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ系等のものが挙げられる。接着付与剤としては、ベントン、無水ケイ酸、ケイ酸誘導体、尿素誘導体等が挙げられる。紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾル系、サリチル酸エステル系等が挙げられる。難燃剤としては、TCP等のリン系、塩素化パラフィン、パークロルペンタシクロデカン等のハロゲン系、酸化アンチモン等のアンチモン系、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

【0031】溶剤としては、ヘキサン、トルエン等の炭化水素系；テトラクロロメタン等のハロゲン化炭化水素系；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系；酢酸エチル等のエスチル系等が挙げられる。界面活性剤(レベリング剤)としては、ポリブチルアクリレート、ポリジメチルシロキサン、変性シリコーン化合物、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。脱水剤としては、ビニルシラン等を用いることができる。防錆剤としては、ジンクホスフェート、タンニン酸誘導体、リン酸エステル、塩基性スルホン酸塩、各種防錆顔料等が挙げられる。接着付与剤としては、公知のシランカップリング剤、アルコキシリル基を有するシラン化合物、ジルコ

ニウムカップリング剤等を挙げることができる。例えば、クロロプロピルトリメキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリメキシビニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメキシシラン等が挙げられる。帯電防止剤としては、一般的に、第4級アンモニウム塩、あるいはポリダリコールやエチレンオキサイド誘導体等の親水性化合物が挙げられる。

【0032】該組成物の製造方法は特に限定されず、例えばロール、ニーダー、押出し機、万能攪拌機等により混合し製造することができる。

【0033】該組成物の用途は特に限定されないが、例えば、各種の接着剤、シーリング材、防水材等に用いることができる。

【0034】

【実施例】実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0035】<硬化性樹脂の合成>

硬化性樹脂A：アクリル樹脂(東亞合成社製、UH-2000、連鎖移動剤未使用の製品、数平均分子量13,000、水酸基価21.0)1000gと、γ-イソシアネートプロピルトリメキシシラン(日本ユニカー社製、Y-5187)30.7gを、不活性ガス下で75°Cで24時間反応させ、硬化性樹脂Aを得た(1分子中の平均加水分解性シリル基数は1.9個)。

硬化性樹脂B：γ-イソシアネートプロピルトリメキシシラン38.4gを用いた以外は、硬化性樹脂Aと同様に合成した(1分子中の平均加水分解性シリル基数は2.4個)。

硬化性樹脂C：γ-イソシアネートプロピルトリメキシシラン46.1gを用いた以外は、硬化性樹脂Aと同様に合成した(1分子中の平均加水分解性シリル基数は2.9個)。

【0036】硬化性樹脂D：ブチルアクリレート95.5g、ヒドロキシエキルアクリレート4.5g、ドデシルメルカプタン1.5g、ベンゾイルパーオキサイド2.0gを80°Cで窒素下12時間重合させた(数平均分子量23,000、水酸基価21)。ついで、γ-イソシアネートプロピルトリメキシシラン4.0gを、70°Cで12時間反応させた(1分子中の平均加水分解性シリル基数は4.2個)。

硬化性樹脂E：γ-イソシアネートプロピルトリメキシシラン2.0gを用いた以外は、硬化性樹脂Dと同様に合成した(1分子中の平均加水分解性シリル基数は2.1個)。

【0037】<硬化性樹脂組成物>硬化性ポリエーテル樹脂に変性シリコーン樹脂(鐘淵化学社製、S-203、数平均分子量8,000、主鎖はポリプロピレンリコール、末端はジメトキシメチル基変性)を用いて、

第1表に示す質量比で以下の方法で混合した。

<実施例および比較例>ポリマー成分に加えて、沈降性炭酸カルシウム(白石工業(株)製、白鶴華CCR)120質量部、重質炭酸カルシウム(備北粉化工業(株)製、ライトンA-4)60質量部、可塑剤(新日本理化(株)製、サンソサイザードP)40質量部、可塑剤(新日本理化(株)製、サンソサイザーペ-PS)40質量部、紫外線吸収剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、チヌビン327)2質量部、光安定剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、チヌビ

ン765)0.5質量部および掲変性付与剤(楠本化成(株)製、ディスパロン#305)5質量部をプレミックスし、三本ペイント・ミルに1回通して混合物を得た。24時間以上23℃の条件下に放置した後、硬化触媒として、ラウリルアミン(花王(株)製、ファーミン20D)4質量部およびオクチル酸錫(日本化学産業(株)、ニッカオクチックス錫28%)1質量部を脱泡機付きミキスターにて混合して各組成物を得た。

【0038】

【表1】

第1表

		実施例						比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
ボリマーリー成分	S-203(質量部)	90 10	80 20	70 30	80 20	80 20	95 5	100 0	70 30	70 30
耐候性	2,000Hr 3,000Hr	O O	O O	O O	O O	O △	X -	O △	△ X	
作業性	シーラント粘度(Pa·s)	1800	1860	1830	1890	1920	1980	1980	2760	2520
接着性	50%引張応力(N/mm <sup>2</sup> ) 最大引張応力(N/mm <sup>2</sup> ) 最大荷重時の伸び率(%)	0.14 0.38 690	0.14 0.36 700	0.13 0.35 690	0.14 0.42 660	0.15 0.42 650	0.13 0.40 700	0.13 0.41 720	0.25 0.53 390	0.13 0.29 750

【0039】<耐候性試験>得られた各組成物を、3mm厚のシート状にし、23℃で50%相対湿度の条件下14日間養生し、試験片を作製した。この試験片を、JIS A1439に記載のホルダーに取り付け、サンシャインウェザーメータ(スガ試験)による処理を行い、その結果を第1表に示した。「○」は、表面状態に変化がない場合、「△」は、微小クラックが発生している場合、「×」は、深いクラックが発生した場合である。

【0040】<作業性>各組成物の粘度を23℃で、B型粘度計(東機産業(株)社製、ロータNo.7、回転数1 rpm)を用いて測定した。その結果を第1表に示した。評価は、粘度が2000Pa·s以下であれば、作業性が良好である。

【0041】<H型引張接着性>JIS A1439の引張接着性試験に準じて、アルミニウム板を用いて試験体を作成した。試験体を23℃、50%RHの条件下7日間ついで50℃で7日間養生して硬化させた。この試験体を引張試験機により引張速度50mm/minで組成物の破断、剥離等で上下のアルミニウム板の繋がりがなくなるまで行なった。引張前の組成物の厚み(12m

m)を基準として、50%引張応力(6mm伸長時の荷重)、最大引張応力(最大を示すときの荷重)および最大荷重時の伸び率を測定した。その結果を第1表に示した。50%引張応力の評価は、0.10~0.15N/mm<sup>2</sup>の範囲が、シーリング材等として好適に使用できる目安である。最大引張応力の評価は、特に規定はない。最大荷重時の伸び率の評価は、400%以上がシーリング材等として良好である。

【0042】

【発明の効果】本発明の組成物は、耐候性に優れるだけでなく、組成物の粘度が低く作業性に優れる。また、ポリエーテル樹脂の有するゴム性を損なうことなく、引張応力、伸び率等の硬化物の物性にも優れる。

【0043】すなわち、本発明の硬化性樹脂を、主剤がポリエーテル樹脂である塗料、接着剤等に含有させた組成物は、該硬化性樹脂の硬化性とポリエーテル樹脂の硬化性が一致し、両樹脂のアルコキシリル基による相互3次元架橋反応がバランスよく形成され耐候性が向上するとともに、粘度が低く作業性が良く、かつ、硬化物の物性に優れたバランスの良い組成物である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> 譲別記号 F I  
C 09 K 3/10 C 09 K 3/10 (参考)  
G E  
Z

(72)発明者 石川 和憲

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内

(72)発明者 綱島 光男

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内

F ターム(参考) 4H017 AA04 AA25 AB02 AB03 AB16

AC03 AC17 AD03  
4J002 CH051 CK052 FD01 FD02  
FD05 FD07 FD09 FD10 FD15  
FD20 FD31 GH01  
4J034 DB03 DB05 DP02 DP18 HA01  
HA04 HA07 HA11 HB16 HC03  
HC12 HC17 HC22 HC46 HC52  
HC61 HC67 HC71 HC73 JA23  
KA01 KB02 KC17 KC23 RA08